Über das

Chlorphosphin des Thiophenetols.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Paul Burgardt

aus

Dortmund.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. A. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Im Jahre 1873 wurden von A. Michaelis die ersten organischen Phosphorverbindungen der aromatischen Reihe dargestellt, während es bis dahin nur gelungen war, die Phosphorverbindungen der aliphatischen Reihe zu erhalten.

Hauptsächlich wandte A. Michaelis zur Darstellung der betreffenden Verbindungen die Friedel-Crafftssche Reaktion an, indem er den aromatischen Kohlenwasserstoff mit Phosphorchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erwärmte.

So wurde eine ganze Reihe aromatischer Chlorphosphine dargestellt, unter anderen von Katzenstein aus Anisol und Phenetol das Anisylchlorphosphin und Phenetylchlorphosphin.

Da die Darstellung der Chlorphosphine der Thioäther des Phenols noch nicht versucht war, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis die Darstellung des Chlorphosphins des Thiophenetols und untersuchte dessen Derivate.

Zur Erlangung des Ausgangsmaterials musste zunächst Thiophenol in grösseren Mengen dargestellt werden. Als beste Methode hierzu erwies sich diejenige von Leukart[1], nach welcher man Diazobenzolchlorid auf äthylxanthogensaures Kali einwirken lässt. Die Ausbeute an reinem, bei 168° siedendem Thiophenol betrug durchschnittlich die von Leukart angegebene Menge.

Um aus diesem Thiophenol den Äthyläther darzustellen, wurde zuerst das von K. Auwers und C. Beyer mitgeteilte Verfahren[2] angewandt.

Es wurden 40 g Thiophenol, 30 g Ätzkali, 130 g Jodäthyl und 200 g 95 % Alkohol 40 Stunden auf 120—130° erhitzt, sodann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert und nach dem Schütteln mit Quecksilber mehrfach rektifiziert.

Jedoch musste von diesem Verfahren abgegangen werden, da der von den Autoren beschriebene Autoklaven nicht zur Verfügung stand und in einem geschlossenen Glasrohre nur je 5 g Thiophenol verarbeitet werden konnten.

Es wurde deshalb das von Beckmann[3] angegebene Verfahren, kurzes Erhitzen von Natriumphenylmerkaptid mit einem Überschuss von Jodäthyl, auf 120° versucht.

Hierzu wurde das Natriumphenylmerkaptid zu-

---

[1]) Journal für prakt. Chemie [2] 41, 186.
[2]) Berichte 27, 1733,
[3]) Journal f. p. Chemie [2] 17 457.

nächst durch Einwirkung von Natrium auf Thiophenol in ätherischer Lösung, analog der Darstellung von Phenolnatrium, dargestellt. Jedoch verlief die Reaktion, weil das entstandene Thiophenolnatrium als weisse Schutzhülle das Natrium umgab, sehr langsam, so dass die Darstellung einer grösseren Menge nur mit grossem Zeitverluste möglich gewesen wäre.

Wie schon bemerkt, verläuft die Reaktion so langsam, weil der grösste Teil des Natriums durch den es umgebenden Überzug von schon gebildetem Thiophenolnatrium verhindert wird, in Reaktion zu treten; es war daher ein Verfahren zu suchen, welches diesen Mangel ganz oder zum grössten Teil nicht hätte.

Die Erwägung, dass vielleicht bei einer über dem Schmelzpunkt des Natrium 95,6° liegenden Temperatur das noch nicht angegriffene Natrium durch Flüssigwerden und Ausfliessen aus der es umgebenden Hülle immer wieder in Reaktion treten würde, führte dazu, für den als Verdünnungsmittel angewandten Äther eine beträchtlich über 95° siedende Flüssigkeit zu verwenden. Es wurde das bei circa 140° siedende käufliche Xylol angewandt und zunächst auf folgende Weise verfahren:

38 g Thiophenol wurden in 200 g über Natrium getrockneten Xylol gelöst, 8 g Natrium in Drahtform zugegeben und am Rückflusskühler unter Abschluss der feuchten Luft erhitzt. Das Natrium überzog sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer weissen

Schicht und als die Temperatur eben einige Grade über 100° war, vollzog sich die Umsetzung so plötzlich und heftig, dass ein Teil des Xylols trotz des Rückflusskühlers verdunstete und das Thiophenolnatrium als weisse, schwammig aussehende Masse zurückblieb.

Um die Heftigkeit der Reaktion herabzusetzen, wurde bei einem zweiten Versuch das Natrium in ziemlich grossen würfelförmigen Stücken zugegeben und die Menge des Xylols um $^1/_5$ vermehrt. Jetzt verlief der Versuch glatt und schnell. Nach dem Erkalten wurde das Xylol abgesaugt, der Rückstand mit Äther gut ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute war fast quantitativ und nahm die Darstellungsweise nur anderthalb Tag in Anspruch.

Das so erhaltene Natriumphenylmerkaptid wurde nach dem Beckmannschen Verfahren zu je 20 g mit der dreifachen Menge (60 g) Jodäthyl im geschlossenen Rohre 3 bis 4 Stunden erhitzt, das überschüssige Jodäthyl abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und nach dem Schütteln mit Quecksilber durch mehrfaches Destillieren gereinigt. Die Ausbeute betrug annähernd 70 % der Theorie.

Experimenteller Teil.

Thiophenetylchlorphosphin.

$C_6H_4SC_2H_5PCl_2$.

Zur Darstellung des Thiophenetylchlorphosphins wurden 25 g Äthylphenylsulfid mit 100 g Phosphortrichlorid und 15 g Aluminiumchlorid unter sorgfältigem Abschluss der Feuchtigkeit am Rückflusskühler 12 Stunden gekocht. Der Kolbeninhalt wurde mit niedrig siedendem, trockenem Petroläther ausgezogen und der Auszug nach dem Abdestillieren des Petroläthers und des überschüssigen Phosphortrichlorids im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen.

Beim ersten Versuch der Darstellung des Thiophenetylchlorphosphins wurde selbstbereitetes Aluminiumchlorid, erhalten durch Erhitzen von Aluminumfeilspänen im Salzsäurestrom, angewandt.

Die Salzsäureentwickelung war nur sehr gering. Der Kolbeninhalt färbte sich dunkelbraun und wurde

nach der Beendigung der Reaktion mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Petrolätherauszug war trübe aber farblos, während sich beim Ausschütteln eine mit der Zeit immer dicker werdende, zähe, braune Masse an den Gefässwandungen festsetzte.

Nach 24 Stunden hatte sich der Petrolätherauszug vollständig geklärt, indem sich ein feiner, weisser, fester Überzug an den Gefässwänden gebildet hatte. Die von diesem abgegossene ätherische Lösung wurde der Destillation unterworfen und die über 126° siedenden Anteile aufgefangen; es wurde eine geringe Menge einer bei 200—220° übergehenden Flüssigkeit erhalten, deren genauer Siedepunkt nicht festgestellt werden konnte.

Das Verhalten der Flüssigkeit gegen Wasser liess aber darauf schliessen, dass nicht das erwartete Thiophenetylchlorphosphin vorlag, sondern die Wirkung des Aluminiumchlorids eine zersplitternde gewesen war und sich Thiophenol-o-chlorphosphin $C_5H_5.S.PCl_2$ gebildet hatte.

Mit Wasser zusammengebracht, zeigte sich nämlich bald der durchdringende charakteristische Geruch des Thiophenols, welches sich in Öltropfen abschied, auch erzeugte Sublimatlösung einen weissen Niederschlag von Calomel.

Um das weitere Verhalten des Thiophenetols gegen Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid festzustellen, wurden Versuche unter denselben Umständen mit von hiesiger Firma Fr. Witte bezogenem Aluminiumchlorid angestellt. Die Salz-

säureentwickelung trat beim Erwärmen sofort energisch ein, die Flüssigkeit färbte sich zuerst schön grün, dann mit dem Nachlassen der Reaktion braun. Nach Vollendung der Reaktion befand sich im Kolben eine aus zwei Schichten, einer braunen oberen und klaren farblosen unteren, bestehende Flüssigkeit. Durch öfteres Ausschütteln mit wasserfreiem Petroläther schied sich auch dieses Mal eine zähe, braune Masse ab, während der Petrolätherauszug wieder farblos war. Nachdem der Petroläther und das überschüssige Phosphortrichlorid abdestilliert war, wurde die zurückbleibende, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit bei einem Druck von 15 mm der fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst gingen noch Spuren von Phosphortrichlorid, dann einige Tropfen Äthylthiophenol bei 120° über, hierauf stieg das Thermometer auf 180° und destillierte nun bis 185° eine reichliche Menge Thiophenetylchlorphosphin über, während eine gelb-braun gefärbte feste Masse im Kolben zurückblieb. Bei einer nochmaligen Destillation ging das Thiophenetylchlorphosphin bei einem Druck von 15 mm glatt bei 182° als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, welche ein spec. Gew. 1,306 bei 15° hat. Die Ausbeute betrug 12 g Thiophenetylchlorphosphin aus 25 g Äthylthiophenol. Ähnliche Resultate wurden auch erzielt, wenn man das selbstbereitete Aluminiumchlorid über Nacht an trockener Luft stehen liess. Ich erhielt so bei einem Versuch aus 25 g Äthylthiophenol 9 g Thiophenetylchlorphosphin und bei

einem anderen Versuch, bei welchem ich reines Aluminiumchlorid von C. F. Kahlbaum, welches ebenfalls an trockener Luft gestanden hatte, aus 25 g Äthylthiophenol 11 g Thiophenetylchlorphosphin. Es war also nötig zur Darstellung dieses Chlorphosphins, wie auch Kunz bei der Darstellung des Phenetylchlorphosphins[1] gefunden hatte, geschwächtes Aluminiumchlorid[2] anzuwenden.

Zwei Chlorbestimmungen ergaben:

I. 0,2396 g Substanz lieferten 0,284 g AgCl = 0,0702 g Cl = 29,29 % Cl.

II. 0,5562 g Substanz lieferten 0,6627 g AgCl = 0,1639 g Cl = 29,45 % Cl.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_6H_4 \begin{cases} S.C_2H_5 \\ PCl_2 \end{cases}$	I.	II.
Cl = 29,7 %.	Cl = 29,29 %.	29,45 %.

Das Thiophenetylchlorphosphin ist eine klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche in wasserfreiem Alkohol und Äther löslich ist. Es zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und muss deshalb sehr sorgfältig in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden.

---

[1]) Berichte 27, 2557.

[2]) Berichte 26, 1960.

Thiophenetylphosphinige Säure.

$C_6H_4S.C_2H_5PO_2H_2$.

Das reine Thiophenetylchlorphosphin zersetzt sich in Wasser unter starkem Erwärmen zu thiophenetylphosphiniger Säure und Salzsäure. Die thiophenetylphosphinige Säure setzt sich als feste weisse Masse zu Boden, während bei Anwendung von nicht vollständig reinem Thiophenetylchlorphosphin sich eine schmierige gelblich gefärbte Masse abschied. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde die Säure in schön perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 105° schmelzen, erhalten. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der thiophenetylphosphinigen Säure wurden mehrere Analysen, sowohl mit Brom als auch mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohre ausgeführt. Zunächst wurde mit Brom oxydiert.

I, 0,1522 g Substanz lieferten 0,1358 g $BaSO_4$ = 0,0186 g S = 12,2 % S.

II. 0,643 g Substanz lieferten 0,484 g $BaSO_4$ = 0,0664 g S = 10,3 %

Es wurden noch mehrere Analysen ausgeführt, doch lagen alle Resultate zwischen 10 % und 12 % S. Die Oxydation wurde bei einer Temperatur von 180° bis 230° ausgeführt, jedoch konnte in allen Fällen, in denen ein fester Rückstand blieb,

in diesem nach dem Abfiltrieren der Flüssigkeit und dem Auswaschen, Schwefel qualitativ vor dem Lötrohr nachgewiesen werden.

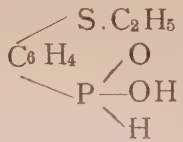
Die Versuche, den Schwefel durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Schwefelsäure überzuführen, und so zu bestimmen, führten ebenfalls zu abweichenden Werten:

III. 0,3072 g Substanz lieferten 0,2932 g $BaSO_4$ = 0,0403 g S = 13,1 % S.

IV. 0,2957 g Substanz lieferten 0,274 g $BaSO_4$ = 0,0376 g S = 12,7 % S.

Ein Versuch, die Substanz mit Soda und Salpeter zu glühen, führte auch zu keinem stimmenden Resultat.

Berechnet für die Formel: Gefunden:



S = 15,8 %. S = 10 % bis 13,1 %.

Zunächst wurde nun der Phosphorgehalt der thiophenetylphosphinigen Säure festgestellt und zwar wurde, nachdem einige Versuche mit Brom und Salpetersäure keine genauen Resultate gegeben hatten, die Substanz mit Kalk gemischt, im Sauerstoffstrom erhitzt und die Phosphorsäure, nach der Abscheidung mit Ammoniummolybdat, als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

I. 0,307 g Substanz lieferten 0,139 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0388 g P = 12,6 %.

II. 0,452 g Substanz lieferten 0,2028 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,566 g P = 12,52 %.

Berechnet:	Gefunden:	
P = 15,34 %.	I. 12,6 %.	II. 12.52 %.

Zwei mit Bleichromat ausgeführte Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,4888 g Substanz lieferten 0,1963 g H_2O und 0,603 g CO_2, entsprechend 0,0218 g H und 0,1644 g C, oder 5,3 % H und 40,2 % C.

II. 0,357 g Substanz lieferten 0,1696 g H_2O und 0,5302 g CO_2 entsprechend 0,01884 g H und 0,1446 g C oder 5,27 % H und 40,5 % C.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
H = 5,4 %.	H = 5.3 %.	5,27 %.
C = 47,5 „	C = 40,3 „	40,5 „

Vergleicht man die in den Elementaranalysen und den anderen Bestimmungen gefundenen Werte mit einander, so findet man, dass dieselben zu den berechneten in demselben Verhältnis stehen. Die gefundenen Zahlen stimmen fast auf eine thiophenetylphosphinige Säure, welche mit zwei Molekülen Wasser krystallisiert.

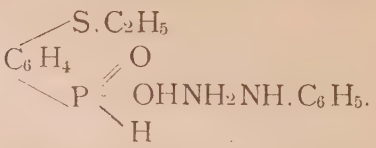
Berechnet für die Formel: $C_6H_4SC_2H_5PO_2H_2 + 2H_2O$	Gefunden: I.	II.
H = 6,3 %.	5,3 %.	5,27 %.
C = 40,3 „	40,2 „	40,5 „
P = 13,0 „	12,6 „	12,52 „
S = 13,57 „	13,1 „	12,7 „

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden 1,3969 g der thiophenetylphosphinigen Säure, welche mehrere Tage im Exsikkator über Schwefelsäure gelegen hatte, 24 Stunden bei einer Temperatur von 115° getrocknet, es liess sich jedoch kein Gewichtsverlust konstatieren, bei einem nochmaligen Trocknen bei 160° trat schon teilweise eine Zersetzung der Substanz ein.

Es konnte infolgedessen nicht bestimmt nachgewiesen werden, ob die in den Analysen gefundenen von den berechneten abweichenden Werten durch einen Gehalt an Krystallwasser bedingt waren.

Die Entstehungsweise aus dem Thiophenetylchlorphosphin, der konstante Schmelzpunkt 105° und vor allen die in nachfolgendem beschriebenen Salze weisen bestimmt darauf hin, dass die vorliegende Säure wirklich die thiophenetylphosphinige Säure ist.

Phenylhydrazinsalz der thiophenetylphosphinigen Säure.



Thiophenetylphosphinige Säure wurde in warmem Wasser gelöst und etwas mehr als die berechnete

Menge Phenylhydrazin hinzugefügt, welches sich beim Erhitzen auflöste. Die heiss filtrierte Lösung liess beim Erkalten das Salz auskrystallisieren. Die Krystalle wurden getrocknet, mit Äther abgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

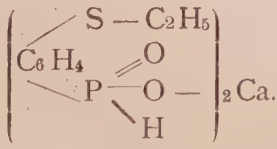
Das Phenylhydrazinsalz bildet dünne, etwas gelblich gefärbte glänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser leicht löslich sind, sie sind unlöslich in Äther und schmelzen bei 85°.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Werte:

0,218 g Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 767 mm und einer Temperatur von 19° 17,75 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,020589 g N = 9,45 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,29 %.	N = 9,45 %.

Thiophenetylphosphinigsaures Calcium.



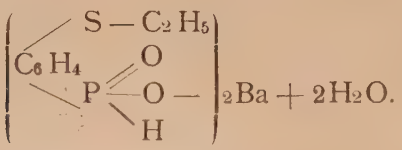
Die wässerige neutrale Lösung des Ammoniumsalzes der Säure wurde mit Calciumchloridlösung versetzt, der entstandene Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und sodann getrocknet. Das

thiophenetylphosphinigsaure Calcium ist ein weisses, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

0,1689 g Substanz geben 0,022 CaO = 0,0157 g Ca = 9 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
Ca 9,05 %.	Ca 9 %.

Thiophenetylphosphinigsaures Barium.

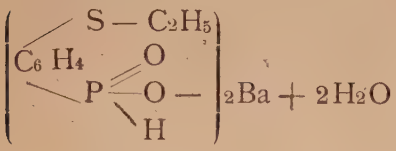


Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Säure in einem Überschuss von heissem Barytwasser gelöst, der Überschuss von Ätzbaryt mit Kohlensäure gefällt, nach dem Aufkochen vom kohlensauren Baryt abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade allmählich eingeengt. Es schieden sich nach und nach kleine glänzende Blättchen ab, welche von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden.

Eine Bariumbestimmung gab folgende Werte:

0,5506 Substanz ergaben 0,2236 $BaSO_4$ = 0,1315 Ba = 23,8 %.

Berechnet für die Formel: Gefunden:



$$\left(\begin{array}{l} \diagup\ S - C_2H_5 \\ C_6H_4 \quad\ \ O \\ \quad\ \ \diagdown P \overset{\diagup\!\!\diagup}{-} O - \\ \qquad\qquad \diagdown H \end{array}\right)_2 Ba + 2H_2O$$

Ba = 3,28 %. Ba = 23,8 %.

0,3662 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° getrocknet 0,0125 g, bei 150° 0,0149 g, bei 180° 0,0172 g Wasser.

0,177 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0748 g $BaSO_4$ = 0,043 Ba = 24,2 %.

Berechnet für: Gefunden:

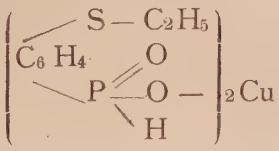
$(C_8H_{10}SPO_2)_2Ba + H_2O$

Ba = 24,5 %. Ba = 24,2 %.

Das Bariumsalz gab bei einer Temperatur von 120—130° ein Molekül Krystallwasser ab, während das zweite Molekül erst bei einer Temperatur abgegeben wurde, bei der das Salz sich zersetzt.

Das Bariumsalz bildet schöne weisse Blättchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Thiophenetylphosphinigsaures Kupfer



$$\left(\begin{array}{l} \diagup\ S - C_2H_5 \\ C_6H_4 \quad\ \ O \\ \quad\ \ \diagdown P \overset{\diagup\!\!\diagup}{-} O - \\ \qquad\qquad \diagdown H \end{array}\right)_2 Cu$$

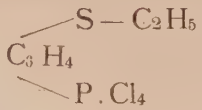
entstand beim Fällen des neutralen Ammoniumsalzes der Säure mit Kupfersulfat, welches längere Zeit mit Kupferkarbonat gekocht worden war, als fast

weisser Niederschlag, welcher, nachdem er mit heissem Wasser gewaschen und nachdem er getrocknet war, eine schwach blau-grünliche Färbung annahm.

0,1906 g Substanz gaben 0,0315 CuO = 0,0251 Cu = 13,2 %.

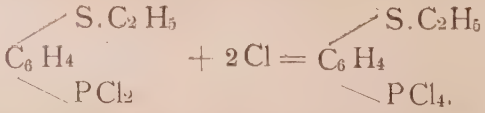
Berechnet:	Gefunden:
Cu 13,5 %.	Cu 13,2 %.

Thiophenetylphosphintetrachlorid.



Auf das in einem Kolben befindliche Thiophenetylchlorphosphin wurde langsam ein Strom von trockenem Chlor geleitet; die Flüssigkeit wurde zunächst gelb und erstarrte nach einiger Zeit zu einer gelben Krystallmasse. Da die Reaktion mit einer bedeutenden Wärmeentwickelung verbunden ist, musste während der ganzen Operation gut gekühlt werden.

Die Darstellung des Tetrachlorids erfolgt nach folgender Gleichung:



239 g Thiophenetylchlorphosphin geben also 310 g Thiophenetylphosphintetrachlorid; aus den angewandten 19,3 g Chlorphosphin musste ich daher

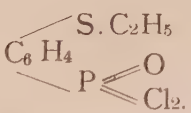
25,03 g Tetrachlorid bekommen; erhalten wurden 24,8 g. Es bildet eine gelbe Krystallmasse, welche an der Luft begierig Feuchtigkeit anzog und zu einer gelben Flüssigkeit zerfloss.

Eine sehr schnell ausgeführte Schmelzpunktbestimmung ergab einen ungefähr bei 65—70° liegenden Schmelzpunkt.

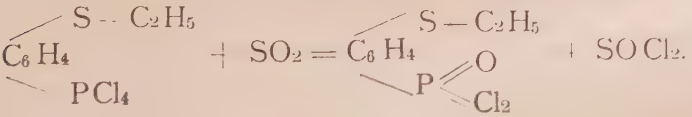
Das Thiophenetylphosphintetrachlorid ist in Benzol und Äther löslich, beim raschen Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisiert es in grossen, gelben Nadeln aus, welche an der Luft jedoch sofort zerfliessen.

Eine Chlorbestimmung auszuführen, war wegen der energischen Anziehung von Feuchtigkeit nicht möglich.

Thiophenetylphosphinoxychlorid.



Leitet man auf das Thiophenetylphosphintetrachlorid langsam einen Strom schwefliger Säure, so geht es unter mässigem Erwärmen unter gleichzeitiger Bildung von Thionylchlorid in das Thiophenetylphosphinoxychlorid nach folgender Gleichung über:



Zur Vermeidung des stärkeren Erhitzens wurde während der Reaktion gekühlt. Um das Oxychlorid rein zu erhalten, wurde es, nachdem das entstandene Thionylchlorid zum grössten Teil bei 78° abdestilliert war, der fraktionierten Destillation unterworfen und zwar wurde dieselbe unter vermindertem Druck ausgeführt.

Es ging bei einem Druck von 15 mm, nachdem unter 100° noch einige Tropfen Thionylchlorid überdestillierten, bei 190—215° eine gelbgefärbte Flüssigkeit über, welche, nachdem sie noch zweimal destilliert worden war, bei demselben Druck bei 210° überging; zurückblieb jedesmal eine braunschwarze verkohlte Masse. Das Thiophenetylphosphinoxychlorid ist eine dicke, hellgelbgefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,381 bei 20°, welche bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung über 300° destilliert.

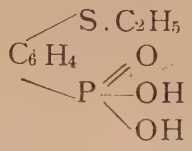
In wasserfreiem Äther ist das Oxychlorid unzersetzt löslich, mit Wasser geht es langsam in die Thiophenetylphosphinsäure über.

I. 0,5128 g Substanz lieferten 0,5683 g AgCl = 0,1406 g Cl = 27,9 %.

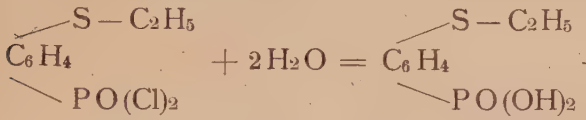
II. 0,3287 g Substanz lieferten 0,3675 g AgCl = 0,0909 Cl = 27,65 %.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 27,8 %.	27,4 %.	27,65 %.

Thiophenetylphosphinsäure.



Die Thiophenetylphosphinsäure entsteht aus dem Oxychlorid durch Zersetzen mit Wasser:



Mit kaltem Wasser geht das Oxychlorid langsam in die Säure über, erhitzt man jedoch, so geht die Reaktion plötzlich unter heftiger Entwickelung von Salzsäure vor sich. Die Lösung wurde, um die Salzsäure zu vertreiben, mehrere Male auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisiert. Zur Darstellung der Säure ist es erforderlich, vollständig reines Oxychlorid anzuwenden, da es bei Anwendung von nicht ganz reinem Oxychlorid sehr schwer ist, die Säure krystallinisch und rein zu erhalten.

Die Thiophenetylphosphinsäure bildet lebhaft glänzende, weisse Blättchen, welche bei 152° schmelzen; sie sind in kaltem Wasser löslich, viel leichter in heissem Wasser und Alkohol.

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0,165 g Substanz lieferten 0,0788 g H_2O = 0,00875 g H = 5,3 % H.

I. 0,165 g Substanz lieferten 0,1636 g CO_2 = 0,0719 g C = 43,51 %.

II. 0,2975 g Substanz lieferten 0,1384 g H_2O = 0,01538 g H = 5,17 % H.

II. 0,2975 g Substanz lieferten 0,4788 g CO_2 = 0,13058 g C = 43,89 %.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
H = 5,05 %.	H = 5,3 %	— 5,17 %.
C = 44,0 „	C = 43,5 „	— 43,89 „

Die mit Brom ausgeführten Schwefelanalysen ergaben wieder, wie bei der phosphinigen Säure, zu niedrige Resultate. 0,1817 g Substanz mit Brom auf 230° erhitzt, lieferten 0,1469 $BaSO_4$ = 0,0202 S = 11,1 %.

Die Schwefelbestimmung wurde nun in einem einseitig geschlossenen Rohre mit einer Mischung von 1 Teil chlorsaurem Kali und 6 Teilen Soda ausgeführt. 0,149 g Substanz lieferten 0,158 g $BaSO_4$ = 0,217 S = 14,56 % S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 14,67 %.	S = 14,56 %.

Bei einer Phosphorbestimmung lieferten 0,149 g Substanz 0,075 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,02094 P = 14 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 14,2 %.	14 %.

Bariumsalze der Thiophenetylphosphinsäure.

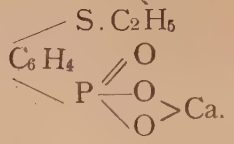
Zur Herstellung des neutralen Salzes wurde eine Lösung der Thiophenetylphosphinsäure mit Ammoniak übersättigt; das überschüssige Ammoniak durch längeres Kochen verjagt und die Lösung mit Bariumchlorid gefällt. Der entstandene weisse Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und sodann getrocknet. 0,1212 g Substanz lieferten 0,0493 g $BaSO_4$ = 0,029 g Ba = 24 %.

Berechnet:	Gefunden:
Ba 38,8 %.	Ba 24 %.

Berechnet man den Bariumgehalt für das saure Salz, so stimmt derselbe 23,9 % mit dem gefundenen überein. Es lag auch wirklich das saure Salz vor, da die mit Ammoniak übersättigte Lösung der Säure nach längerem Kochen wieder saure Reaktion zeigte, sich also aus dem neutralen Ammoniumsalz das saure Salz und infolgedessen auch das saure Bariumsalz gebildet hatte. Das saure thiophenetylphosphinsaure Barium stellt ein in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlösliches Pulver vor.

Das neutrale Salz wurde erhalten durch Fällen der noch schwach ammonialkalischen Lösung des thiophenetylphosphinsauren Ammoniaks oder der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Bariumchloridlösung, es ist ebenfalls ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Neutrales thiophenetylphosphinsaures Calcium.

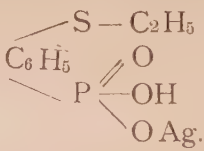


Das Calciumsalz wurde analog dem neutralen Bariumsalz aus der schwach ammoniakalischen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure mit Calciumchloridlösung ausgefällt. Es ist ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit verdünnter Essigsäure und Wasser ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver vorstellte.

Die Calciumbestimmung ergab: 0,1789 gr Substanz lieferten 0,0378 g CaO = 0,27 g Ca = 15,1 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
Ca = 15,6 %.	Ca = 15,1 %.

Saures thiophenetylphosphinsaures Silber.



Fügt man zu einer ziemlich konzentrierten Lösung der Thiophenetylphosphinsäure Silbernitratlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher im Verlauf von einigen Minuten krystallinisch wird

und sich bräunlich färbt. Bringt man die Krystalle nach dem Waschen rasch auf Thonplatten und trocknet sie bei Lichtabschluss, so erhält man nadelförmige Krystalle von schwach gelblich-brauner Farbe, welche viel lichtbeständiger sind, als der feuchte Niederschlag.

0,1813 g Substanz lieferten 0,0786 g AgCl = 0,05915 g Ag = 32,6 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 33,2 %.	Ag = 32,6 %.

Neutrales thiophenetylphosphinsaures Silber.

Fügt man zu der Lösung des Ammoniumsalzes der Phosphinsäure Silbernitratlösung, so entsteht ein weisser, sich bald färbender Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen und auf Thonplatten vor Licht geschützt getrocknet.

0,2088 g Substanz lieferten 0,1308 g AgCl = 0,105 Ag = 50,2 %.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 50 %.	Ag = 50,2 %.

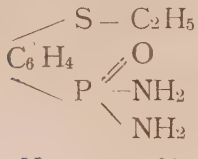
Der etwas zu hoch gefundene Gehalt an Silber rührt jedenfalls von einer geringen Zersetzung des Salzes durch Licht her. Das neutrale thiophenetylphosphinsaure Silber bildet ein weisses, schnell braun werdendes Pulver, welches in Wasser nicht oder nur kaum löslich ist, sich dagegen leicht in wässerigem Ammoniak löst.

Thiophenetylphosphinsäureamid.

Bei der Darstellung des Amids wurde nach der allgemeinen Darstellungsweise der Amide aus dem Säurechlorid und wässerigem Ammoniak verfahren. Es wurde daher Thiophenetylphosphinoxychlorid in Ammoniaklösung eingetragen, der entstandene Niederschlag abfiltriert, in Alkohol gelöst und umkrystallisiert.

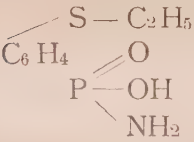
Bei einer Stickstoffbestimmung ergaben 0,2076 g Substanz bei 24° und 763 mm Barometerstand 11,8 ccm feuchten Stickstoff oder 0,01328 g N = 6,4 %.

Berechnet für die Formel: Gefunden:



N = 12,9 %. N = 6,4 %.

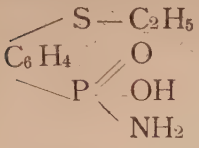
Der so grosse Unterschied im Gehalt an Stickstoff bei dem erwarteten Körper und dem erhaltenen legte den Gedanken nahe, dass ein anderer Körper mit geringerem Stickstoffgehalt, vielleicht der Körper



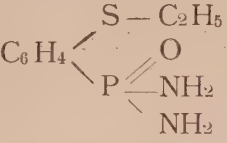
vorlag; der Stickstoffgehalt dieses letzten Körpers berechnet sich auf 6,4 % und stimmt somit mit dem durch Analyse gefundenen überein.

Die alkoholische Lösung des vorliegenden Körpers zeigte auch deutlich saure Reaktion, und löste sich

der Körper nach dem Umkrystallisieren und Trocknen etwas leichter in heissem Wasser wie vorher. Es war also jedenfalls durch das Umkrystallisieren eine teilweise Zersetzung vor sich gegangen und der Körper

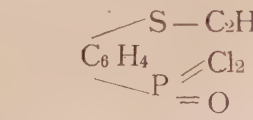


entstanden, welcher ein gelblich-weisses, aus kleinen Krystallen bestehendes, in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliches Pulver darstellte und den Schmelzpunkt 172° zeigte.

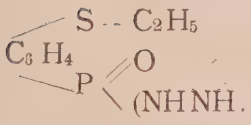
Das Amid  konnte nicht erhalten werden.

Thiophenetylphosphinsäurephenylhydrazid.

Die Darstellung des Hydrazides geschah nach folgender Gleichung:



$+ 4\,C_6H_5NH.NH_2 =$



$+ 2\,C_6H_5NHNH_2HCl.$

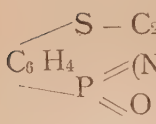
Es wurde das Thiophenetylphosphinoxychlorid in wasserfreiem Äther gelöst und die berechnete

Menge Phenylhydrazin in Äther zugegeben. Der entstandene weisse Niederschlag wurde vom Äther getrennt und in Wasser eingetragen, worin sich das gebildete salzsaure Phenylhydrazin auflöste, während das Hydrazid zurückblieb und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

I. 0,1437 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 752 mm und einer Temperatur von 26° 12,6 ccm feuchten Stickstoff = 0,013829 g N = 9,6 %.

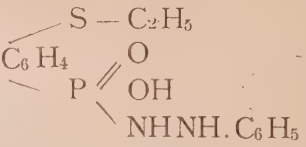
II. 0,214 g Substanz gaben bei 23° und 752 mm Barometerstand 17,5 ccm feuchten Stickstoff = 0,019804 g N = 9,2 %.

Berechnet für: Gefunden:



	I.	II.
N = 14 %.	N = 9,6 %	9,2 %.

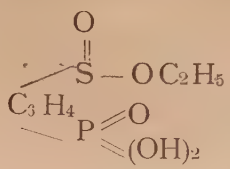
Auch hier lag, wie bei dem Amid nicht der gesuchte Körper vor, sondern ein dem gefundenen Amid entsprechender, in dem ein Phenylhydrazinrest durch Hydroxyl ersetzt war. Der Stickstoffgehalt dieses Körpers



wurde auf 9 % berechnet und stimmt mit den gefundenen Werten überein. Das saure Phenylhydrazin stellte

ein gelbliches Pulver dar, welches in heissem Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich war und bei 140 bis 143° zu einer gelben Flüssigkeit schmolz.

Äthylphenylsulfonphosphinsäure.



Der Schwefel der Thioäther lässt sich leicht zu dem Sulfonrest oxydieren; es war infolgedessen interessant, zu wissen, ob der Schwefel der Thiophenetylphosphinsäure diese Eigenschaft behalten hätte und die Äthylphenylsulfonphosphinsäure auf diese Weise darzustellen wäre.

Die Oxydation wurde mit Kaliumpermanganat vorgenommen und zwar zuerst in essigsaurer Lösung, indem zu der mit Essigsäure versetzten Lösung der Phosphinsäure nach und nach eine Lösung, welche die berechnete Menge Kaliumpermanganat enthielt, zugegeben wurde. Nachdem alles Kaliumpermanganat verbraucht war, wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, der gebildete Braunstein abfiltriert, der überschüssige Ammoniak verjagt und nach Zusatz von Salzsäure die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol mehrere Male ausgezogen. Dieser Auszug wurde wiederum verdampft und der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es wurde dieses solange

wiederholt, bis die wässerige Lösung keine Chlorreaktion mehr zeigte. Ich erhielt so eine ganz geringe Menge eines weissen Körpers, welcher kaum saure Eigenschaften zeigte und in welchem Phosphor nicht nachgewiesen werden konnte.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Oxydation in alkalischer Lösung vorgenommen, indem die Lösung der Phosphinsäure mit Kaliumlauge versetzt wurde und dann die Kaliumpermanganatlösung nach und nach zugegeben wurde. Im übrigen wurde wie beim ersten Versuche verfahren.

Es wurde eine geringe Menge von kleinen, weissen nadelförmigen Krystallen erhalten, welche bei 155° zum Teil schmolzen, während der andere Teil bei 242—250° zu einer schwarzen Flüssigkeit zerfloss. Die Krystalle lösten sich sehr leicht in Wasser, und zeigte diese Lösung schwach saure Reaktion. Auch bei diesem Versuche war die Oxydation augenscheinlich zu weit gegangen und eine Spaltung eingetreten, infolgedessen ein kleiner Teil der Phosphinsäure gar nicht angegriffen.

Ein dritter Versuch wurde in möglichst neutraler Lösung ausgeführt. Es wurde ein Drittel der angewandten Säure mit Kalilauge neutralisiert, zu dieser Lösung abwechselnd 5%ige Kaliumpermanganatlösung und der Rest der Phosphinsäure in kleinen Portionen zugegeben. Nachdem alles verbraucht war, wurde zum Sieden erhitzt, der Braunstein abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zur Ver-

treibung der überschüssigen Salzsäure in Wasser gelöst, mehrere Male eingedampft und sodann wie bei den früheren Versuchen mit Alkohol ausgezogen.

Ich erhielt so eine weisse krystallinische Masse, welche bei 135° zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz. Der Körper löste sich in wenig Wasser, die Lösung zeigte stark sauere Reaktion. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt der Körper mit heller Flamme. Schwefel und Phosphor wurden nachgewiesen.

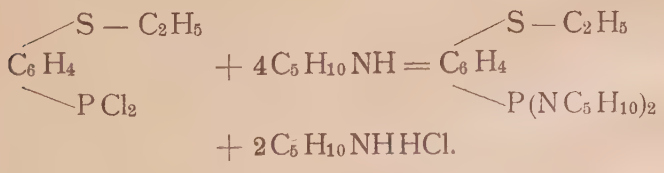
0,2304 g Substanz lieferten 0,3196 g CO_2 = 0,01786 g C = 37,7 % und 0,1057 g H_2O = 0,01175 g H = 5,09 %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 38,4 %	C = 37,7 %
H = 4,4 „	H = 5,09 „

Der Schwefel in der Thiophenetylphosphinsäure kann also unter günstigen Bedingungen zu Sulfon oxydiert werden, ohne dass die Thiophenetylphosphinsäure gespalten wird; jedoch ist die Darstellung sehr schwierig und die Ausbeute sehr gering.

Thiophenetylphosphin-n-dipiperidid.

Die Verbindung wurde nach folgender Gleichung erhalten:



Zu dem in wasserfreiem Äther gelösten Chlorphosphin wurde durch einen Scheidetrichter die berechnete Menge Piperidin, welches ebenfalls in wasserfreiem Äther gelöst war, nach und nach zugegeben und das Ganze zur vollständigen Umsetzung einige Stunden bei Seite gestellt.

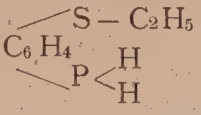
Dann wurde das gebildete salzsaure Piperidin von der ätherischen Lösung abgepresst und letztere im Exsikkator verdampft. Zurück blieb eine weisse, krystallinische, etwas schmierige Masse, welche zur weiteren Reinigung mehrere Male auf Thonplatten gestrichen und aus Äther umkrystallisiert wurde.

0,289 g Substanz gaben bei 24° und 758 mm Barometerstand 22,2 ccm feuchten Stickstoff = 0,024858 g N = 8,5 %.

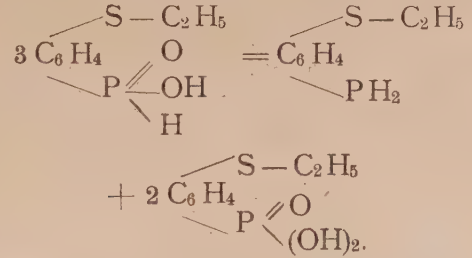
Berechnet:	Gefunden:
N = 8,3 %.	N = 8,5 %.

Das Piperidid bildet eine schneeweisse Krystallmasse, welche bei 40° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. Mit Jodmethyl verbindet es sich unter Wärmeentwickelung, doch konnte der entstandene Körper weder durch Reiben noch durch längeres Stehen krystallinisch erhalten werden.

Thiophenetylphosphin.



Die Darstellung des Thiophenetylphosphins geschah durch trockene Destillation der thiophenetylphosphinigen Säure nach der Reaktion:



Zu dem Zwecke wurde die thiophenetylphosphinige Säure in einer Kohlensäureatmosphäre unter vermindertem Druck erhitzt; nach dem Schmelzen trat bei circa 120° eine lebhafte Reaktion ein, es destillierte nun bei 130—135° und 20 mm Druck das Phosphin von selbst über. Zum Schluss der Reaktion wurde wieder erwärmt. Im Kolben verblieb eine gelbliche, beim Erkalten glasige Masse, welche beim Umkrystallisieren aus Wasser Krystalle ergab, die den Schmelzpunkt der Phosphinsäure 152° zeigten.

Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, dieser wurde mit gesättigter rauchender Jodwasserstoffsäure übergossen, durch Glaswolle von der sich abscheidenden Schmiere ge-

trennt und mit Wasser und Ätzkali bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, das sich abscheidende Öl wurde mit Äther aufgenommen und durch zwölfstündiges Stehen über geschmolzenem kohlensauren Kali getrocknet. Der Äther wurde sodann im Kohlensäurestrome, nachdem das kohlensaure Kali in einer Kohlensäureatmosphäre abfiltriert war, abdestilliert und der Rückstand bei vermindertem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre der Destillation unterworfen. Zunächst gingen einige Tropfen Äthylthiophenol über, welche durch geringe Zersetzung abgespalten sein mögen, dann stieg das Thermometer auf 155° und es destillierte nun bei 160° bei 50 mm Druck das reine Phosphin über, welches sehr bald zu einer weissen Masse erstarrte.

Die Ausbeute war sehr gering.

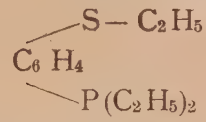
0,1704 g Substanz lieferten 0,36 g CO_2 = 0,0981 C = 57,5 % und 0,1206 g H_2O = 0,0134 H = 7,8 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,4 %.	C = 57,5 %.
H = 6,47 „	H = 7,8 „

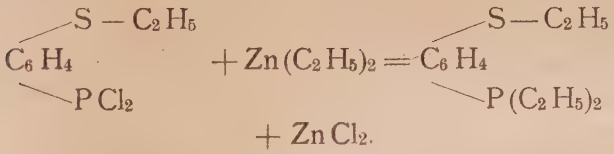
Das Thiophenetylphosphin ist eine schneeweisse Masse von widerwärtigem Geruche, welche in einem zugeschmolzenen Röhrchen unter Kohlensäure bei 57° schmilzt. An der Luft geht das Phosphin unter bedeutender Wärmeentwickelung in die thiophenetylphosphinige Säure über.

Die so durch Oxydation an trockener Luft erhaltene thiophenetylphosphinige Säure zeigte den Schmelzpunkt 86°, doch konnte leider, weil zu wenig Substanz vorhanden war, keine Elementaranalyse ausgeführt werden; nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte sie den Schmelzpunkt 105°

Thiophenetyldiäthylphosphin.



Die Darstellung wurde nach folgender Formel ausgeführt:



Das Zinkäthyl wurde unter Kohlensäure in wasserfreiem Äther gelöst und hierzu unter Kühlen und fortwährendem Einleiten von Kohlensäure etwas weniger wie die berechnete Menge Thiophenetylchlorphosphin in wasserfreiem Äther gelöst zugegeben; wegen der bei der Reaktion auftretenden Wärmeentwickelung wurde der Apparat mit einem Rückflusskühler versehen. Nach Beendigung der

Reaktion hatte sich am Boden des Kolbens eine dicke, klare Flüssigkeit angesammelt, der darüber stehende Äther war anfangs trübe, klärte sich jedoch nach einigem Stehen.

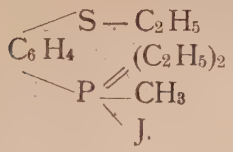
Der Äther wurde sodann abdestilliert und der Rückstand unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoff und unter Abkühlen zunächst mit Wasser, dann weiter mit Natronlauge übersättigt, bis sich der ausgeschiedene Niederschlag wieder gelöst hatte. Das Phosphin, welches sich auf der Flüssigkeit als ölige Schicht abgelagert hatte, wurde mit Äther ausgeschüttelt und über geschmolzenem kohlensauren Kali unter Kohlensäure 24 Stunden getrocknet. Nachdem der Äther im Kohlensäurestrom entfernt war, wurde das Phosphin bei vermindertem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre destilliert.

Das Thiophenetyldiäthylphosphin bildet eine klare, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,04 bei 25°, welche bei einem Druck von 20 mm bei 195° bis 200° siedet und einen durchdringenden, lange anhaftenden Geruch besitzt.

0,2608 g Substanz lieferten 0,6061 g CO_2 = 0,1653 C = 63,4 % und 0,195 g H_2O = 0,02166 g H = 8,3 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,7 %.	C = 63,4 %.
H = 8,4 „	H = 8.3 „

Thiophenetyldiäthylmethyl-phosphoniumjodid.



Zum Zwecke der Darstellung des Phosphoniumjodids wurde das Diäthylphosphin in der gleichen Menge Äther gelöst und zu dieser Lösung unter Kühlen Jodmethyl im Überschuss zugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich zunächst und schied nach und nach ein schweres farbloses Öl ab, welches nach einigen Tagen zu einer weissen Krystallmasse erstarrte.

Dieselbe wurde, um sie von dem überschüssigen Jodmethyl zu befreien, wiederholt mit Äther abgewaschen und sodann getrocknet..

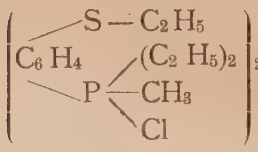
Eine Jodbestimmung ergab:

0,2044 g Substanz lieferten 0,1291 g AgJ = 0,0696 g J = 34,1 %.

Berechnet:	Gefunden:
J = 34,4 %.	J = 34,1 %.

Das Thiophenetyldiäthylmethylphosphoniumjodid bildete derbe, farblose Nadeln, welche bei 46° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht, in Äther dagegen unlöslich sind.

Platindoppelsalz des Thiophenetyldiäthylmethylphosphoniumchlorids.



Zur Darstellung wurde zunächst das Thiophenetyldiäthylmethylphosphoniumjodid in das Chlorid übergeführt, indem das Jodid in Wasser gelöst mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht wurde und nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers und überschüssigen Silberoxydes die gebildete Base durch Zusatz von Salzsäure in das entsprechende Chlorid verwandelt. Zu der Lösung dieses Chlorides wurde, nachdem dieselbe durch Eindampfen konzentriert war, Platinchloridlösung zugefügt. Beim Verdunsten im Exsikkator über Schwefelsäure schieden sich hellgelbe, kleine Nadeln aus, welche durch Waschen mit Alkohol vom überschüssigen Platinchlorid befreit und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurden.

Bei einer Platinbestimmung lieferten 0,1586 g Substanz 0,0348 g Platin = 21,9 %.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,8 %.	Pt = 21,9 %.

Das Thiophenetyldiäthylmethylphosphoniumchlorid-Platindoppelsalz bildet kleine gelbe Nadeln, welche bei 141° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen; dieselben sind schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, lösen sich jedoch in beiden bei Zusatz von Salzsäure.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir zu jeder Zeit bereitwilligst gewährte Unterstützung und Belehrung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.